

Rec'd PCT/PTO 25 FEB 2005

PCT JP 03/13610

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.10.03

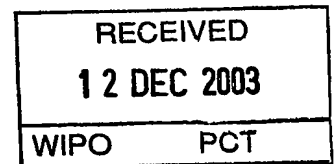
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月25日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-311451
[ST. 10/C]: [JP2002-311451]

出 願 人
Applicant(s): 日本ポリオレフィン株式会社

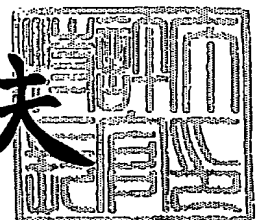


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3097921

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP0207P

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07F 17/00
C08F 4/642

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町10番1号 日本ポリオレフィン株式会社 研究開発センター内

【氏名】 関 隆史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町10番1号 日本ポリオレフィン株式会社 研究開発センター内

【氏名】 清水 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市中央区南13条西21丁目1番3-404

【氏名】 高橋 保

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県岡崎市羽根町大池95-301

【氏名】 中島 清彦

【特許出願人】

【識別番号】 395018767

【氏名又は名称】 日本ポリオレフィン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083035

【弁理士】

【氏名又は名称】 前島 肇

【電話番号】 03(3841)5861

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010168

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

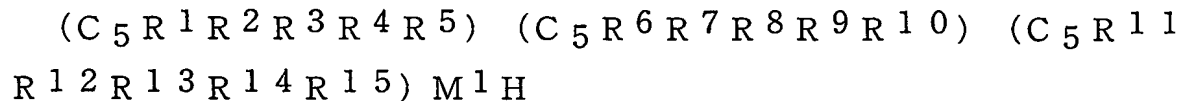
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規な遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒およびポリオレフィンの製造方法

【特許請求の範囲】

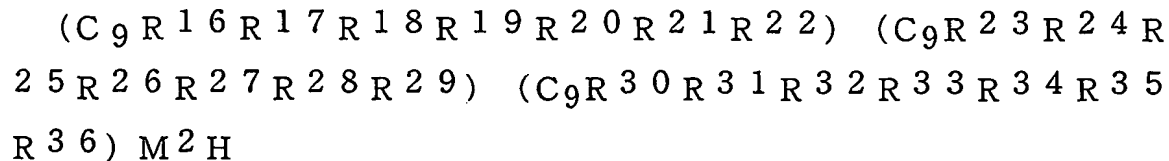
【請求項1】 以下の一般式(1)に示す構造を有する新規な遷移金属化合物(1)。



・・・式(1)

[式中、 $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ 、 $C_5R^6R^7R^8R^9R^{10}$ および $C_5R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}R^{15}$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらのうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、あるいは R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、あるいは R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} のいずれか一つは水素原子ではない。 M^1 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

【請求項2】 以下の一般式(2)に示す構造を有する新規な遷移金属化合物(2)。



・・・式(2)

[式中、 $C_9R^{16}R^{17}R^{18}R^{19}R^{20}R^{21}R^{22}$ 、 $C_9R^{23}R^{24}R^{25}R^{26}R^{27}R^{28}R^{29}$ および $C_9R^{30}R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}R^{35}R^{36}$ はそれぞれシクロノナジエニル基、あるいは、置換シクロノナジエニル基を表し、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらのうち、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。ただし、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} のいずれか一つは水素原子ではない。 M^2 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

35 R36 はそれぞれインデニル基、あるいは、置換インデニル基を表し、R¹₆、R¹₇、R¹₈、R¹₉、R²₀、R²₁、R²₂、R²₃、R²₄、R²₅、R²₆、R²₇、R²₈、R²₉、R³₀、R³₁、R³₂、R³₃、R³₄、R³₅、R³₆ は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。M² は周期律表4族の遷移金属を表す。また、これらのうちR¹₆、R¹₇、R¹₈、R¹₉、R²₀、R²₁、R²₂、あるいはR²₃、R²₄、R²₅、R²₆、R²₇、R²₈、R²₉あるいはR³₀、R³₁、R³₂、R³₃、R³₄、R³₅、R³₆ はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。M² は周期律表4族の遷移金属を表す。]

【請求項3】 請求項1記載の遷移金属化合物におけるM¹ または、請求項2記載の遷移金属化合物におけるM² がZrである、請求項1または請求項2に記載の遷移金属化合物。

【請求項4】 請求項1から3のいずれかに記載の遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および／または該遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物からなるオレフィン重合用触媒。

【請求項5】 請求項4に記載の有機アルミニウムオキシ化合物がメチルアルミノキサンであるオレフィン重合用触媒。

【請求項6】 請求項4または5に記載の触媒が担体に担持された固体触媒であるオレフィン重合用触媒。

【請求項7】 請求項4から6のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合することからなるポリオレフィンの製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載のオレフィンの重合が、エチレンの単独重合またはエチレンと α -オレフィン共重合であるポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な遷移金属化合物およびオレフィン重合用触媒およびポリオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

周期律表4族遷移金属化合物を中心金属とし、その配位子としてシクロペンタジエニル配位子、あるいは置換シクロペンタジエニル配位子を有する化合物が数多く合成され、有機合成反応に利用され、例えば重合触媒として数多く用いられていることは周知のとおりである（たとえば、SYNTHESIS, January 1988, 1-19、特開昭58-19309号公報などをあげることができる）。また、シクロペンタジエニル配位子に置換基を導入することでオレフィン共重合におけるポリマーの分子量や密度が変化するとされている（特公平7-37488号公報など）。

しかし、これらの遷移金属化合物の大部分はモノシクロペンタジエニル化合物、モノ置換シクロペンタジエニル化合物あるいはビスシクロペンタジエニル化合物、ビス置換シクロペンタジエニル化合物である。

ここで、これまでにいくつかのトリスシクロペンタジエニル化合物、トリス置換シクロペンタジエニル化合物が報告されている。たとえば、 Cp_3ZrCl (Bul. Chem. Soc. Fr., 1978, II-292)、 Cp_3ZrMe (Organometallics 1997, 16, 531)、 $(MeCp)_3ZrCl$ (Bul. Chem. Soc. Fr., 1978, II-292)、 $(Me_3SiCp)_3ZrCl$ (Acta. Cryst., 1995, C51, 10)、 Ind_3MCl ($M=Zr, Hf$) (J. Organomet. Chem., 1997, 544, 139) などが報告されているが、その数は少ない。

さらにトリスシクロペンタジエニルメタルヒドリド化合物、トリス置換シクロペンタジエニルメタルヒドリド化合物（メタルは4族遷移金属）については、これまで報告されているのは Cp_3ZrH のみである（IR分析法とRaman分析法による構造解析はJ. Organomet. Chem., 1982, 235, 69に記載され、X線回折法による構造解析はOrganometallics, 1999, 18, 3170に記載されている）。この化合物の合成方法としては、 Cp_4Zr に $LiAlH_4$ を反応させる方法と Cp_4Zr に $t-BuLi$ を反応させる方法のみが知られている。これらの合成方法のほかにも Cp_3ZrCl と $LiAlH_4$ を反応させる方法や、 Cp_3ZrCl とアルキルリチウムを反応させる方法が考えられる。しかしこれらの方法で

はCp配位子がはずれるなどの副反応が生じ目的物を得ることが難しい。また、Cp以外の置換シクロペンタジエニル基を少なくとも1つ含む、テトラキスシクロペンタジエニルジルコニウム化合物は、立体反発が大きいためかこれまで報告例がほとんどない。

すなわち、3つのシクロペンタジエニル配位子のうち少なくとも一つが置換シクロペンタジエニル基であるような遷移金属化合物はこれまでまったく知られていない。

【0003】

通常、モノシクロペンタジエニル金属化合物やビスシクロペンタジエニル金属化合物やトリシクロペンタジエニル金属化合物はクロライドなどのハロゲン化物として安定に存在する（金属は周期律表4族遷移金属）。これらを用いて重合したポリオレフィン中には微量ながら触媒に起因するハロゲン化合物が存在する。微量ではあってもハロゲン化合物を含むポリオレフィンでは熱や光で容易に酸化され黄色などに変色する可能性があるため、ポリオレフィン中に酸化防止剤あるいはハロゲンキャッチャーなどの添加剤を加えることが多い。

しかしながら、近年環境問題に対する意識が強くなり、また人体に対する悪影響が考えられるハロゲン化物や酸化防止剤などの添加物をまったく含まないポリオレフィンが求められてきている。特に食品包装分野や医療関連分野では、ハロゲンフリーであり、また添加物フリーのポリオレフィンが強く求められている。ハロゲン元素を含まない金属化合物（金属は周期律表4族遷移金属である）としては、モノシクロペンタジエニル金属アルキル化合物やビスシクロペンタジエニル金属アルキル化合物が例示され、これらはそれぞれのハロゲン化物からグリニヤール試薬やアルキルリチウムを用いて調製することができる。

しかし、これらのうち β 位に水素をもつ化合物は、 β 水素脱離反応などが起き安定に存在しない場合が大多数である。また、 β 位に水素を持たない化合物、例えばメチル化物やベンジル化物などは β 水素脱離反応などが起きず熱力学的に安定な化合物として存在できる。しかしながら、これらアルキル化合物は系内に微量の水や酸素などが存在すると容易に反応し分解してしまうので、厳密に不活性ガス雰囲気下で保存する必要がある。また、トリシクロペンタジエニル金属

ハライドからアルキル化合物を合成するために、一般的な錯体合成として通常の方法であるグリニヤール試薬やアルキルリチウムによるアルキル化を試みると、3つのシクロペンタジエニル配位子の1つが外れるなどの反応が起こり、この方法ではアルキル体を収率良く合成することは難しい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこれまで知られていない新規な遷移金属化合物を提供するものである。この新規な遷移金属化合物は、オレフィンを重合するために用いれば重合活性に優れた触媒成分となる。また、この新規な遷移金属化合物にはハロゲン元素が含まれていないため重合体であるポリオレフィン中にハロゲン元素が含まれることなく、そのため、従来に比べ、加える添加剤の量を軽減でき、またはまったく添加することなく使うことができる。これら新規な遷移金属化合物は、4族遷移金属と、3つのシクロペンタジエニル誘導体の配位子と水素からなる新規な遷移金属化合物であり、これまでこのような遷移金属化合物は知られていない。そして、この遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒成分として使用することもまったく知られていない。

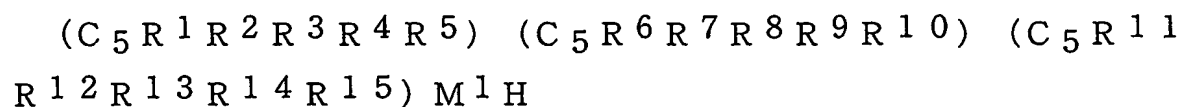
本発明の新規な遷移金属化合物はハロゲン元素を持たない、3つのシクロペンタジエニル誘導体と1つの水素原子を配位子として持つ周期律表4族遷移金属化合物であり、同一金属のジアルキルメタロセンに比べると水や酸素に対して比較的安定である。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の新規な遷移金属化合物について詳細な説明を行う。

本発明の第1の新規な遷移金属化合物(1)は、以下の一般式(1)で表される。



・・・式(1)

新規な遷移金属化合物(1)において、 $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ 、 C_5R^6

R⁷R⁸R⁹R¹⁰およびC₅R¹¹R¹²R¹³R¹⁴R¹⁵はそれぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよいが、それらの炭素数は1～24であることが好ましく、さらには1～18であることが特に好ましい。また、これらのうち、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、あるいはR⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、あるいはR¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。ただし、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵のいずれか一つは水素原子ではない。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。

具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、アリル基、フェニル基が挙げられる。これらの化合物の中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基が特に好ましい。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵の炭素数1～30の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を置換基にもつアルキルシ

リル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を置換基に持つアルケニルシリル基；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を置換基に持つアリールシリル基；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を置換基にもつアリールアルキルシリル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。

具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリビニルシリル基、トリアリルシリル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。これらの化合物の中でもトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基が特に好ましい。

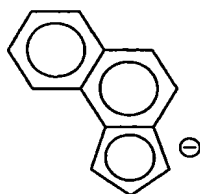
また、これらのうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、あるいは R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、あるいは R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は、それぞれ互いに、特に隣り合う基が結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。

互いに結合して形成された環状炭化水素基（多環式構造を含む）としての $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ 、 $C_5R^6R^7R^8R^9R^{10}$ 、 $C_5R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}R^{15}$ として、具体的にはインデニル；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を1個以上有するアルキルインデニル；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を1個以上有するアルケニルインデニル；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を1個以上有するアリールインデニル；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を1個以上有するアリールアルキルインデニル；多環式構造であるベンゾインデニル（なお、ベンゾインデニルは、下記の構造式（化1）または（化2）

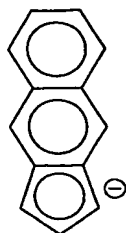
で示されるいずれかの構造を有する基である、以下同じ、) ; メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を1個以上有するアルキルベンゾインデニル ; ビニル基、アリル基などのアルケニル基を1個以上有するアルケニルベンゾインデニル ; フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を1個以上有するアリールベンゾインデニル ; トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を1個以上有するアリールアルキルベンゾインデニル ; 多環式構造であるジベンゾインデニル (なお、ジベンゾインデニルは下記の構造式 (化3) で示される構造を有する、以下同じ、) ; メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を1個以上有するアルキルジベンゾインデニル ; ビニル基、アリル基などのアルケニル基を1個以上有するアルケニルベンゾインデニル ; フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を1個以上有するアリールジベンゾインデニル ; トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を1個以上有するアリールアルキルジベンゾインデニルなどが挙げられる。また、これらは分岐があってもよい。

【0006】

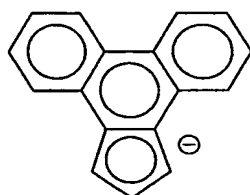
【化1】



【化2】



【化3】



【0007】

より具体例を挙げると、インデニル、メチルインデニル、エチルインデニル、プロピルインデニル、ブチルインデニル、ビニルインデニル、アリルインデニル、フェニルインデニル、トリルインデニル、ビフェニルインデニル、ナフチルインデニル、アントリルインデニル、ベンジルインデニル、ジメチルインデニル、トリメチルインデニル、テトラメチルインデニル、ジエチルインデニル、トリエチルインデニル、テトラエチルインデニル、ジプロピルインデニル、トリプロピルインデニル、テトラプロピルインデニル、ジブチルインデニル、トリブチルインデニル、テトラブチルインデニル、ジフェニルインデニル、メチルフェニルインデニル、メチルナフチルインデニル、メチルアントリルインデニル、ベンゾインデニル、メチルベンゾインデニル、ジベンゾインデニル、などが挙げられる。

これらの中で好ましくは、インデニル、メチルインデニル、プロピルインデニル、テトラメチルインデニル、テトラエチルインデニル、テトラプロピルインデニル、テトラブチルインデニル、フェニルインデニル、ナフチルインデニル、ビフェニルインデニル、ベンゾインデニル、ジベンゾインデニルが挙げられる。特に好ましくは、インデニル、テトラメチルインデニル、フェニルインデニル、ベンゾインデニル、ジベンゾインデニルが挙げられる。

また、 M^1 は周期律表4族の遷移金属を表す。具体的には、Ti、Zr、Hf

である。これらの中で、好ましくは、Ti、Zrであり、特に好ましくはZrである。

【0008】

前記一般式(1)で示される化合物の具体例を以下に示す。

Cp₂(MeCp)ZrH、Cp₂(EtCp)ZrH、Cp₂(PrCp)ZrH、Cp₂(BuCp)ZrH、Cp₂(PhCp)ZrH、Cp₂(Me₂Cp)ZrH、Cp₂(MeEtCp)ZrH、Cp₂(MePrCp)ZrH、Cp₂(MeBuCp)ZrH、Cp₂(MePhCp)ZrH、Cp₂(Et₂Cp)ZrH、Cp₂(Me₃SiCp)ZrH、Cp₂(Et₃SiCp)ZrH、Cp₂(Ph₃SiCp)ZrH、Cp₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、Cp₂(Me₃Cp)ZrH、Cp₂(Et₃Cp)ZrH、Cp₂(Pr₃Cp)ZrH、Cp₂(Bu₃Cp)ZrH、Cp₂(Me₄Cp)ZrH、Cp₂(Et₄Cp)ZrH、Cp₂(Pr₄Cp)ZrH、Cp₂(Bu₄Cp)ZrH、Cp₂(Me₅Cp)ZrH、(MeCp)₂(Cp)ZrH、(MeCp)₂(EtCp)ZrH、(MeCp)₂(PrCp)ZrH、(MeCp)₂(BuCp)ZrH、(MeCp)₂(PhCp)ZrH、(MeCp)₂(Me₂Cp)ZrH、(MeCp)₂(MeEtCp)ZrH、(MeCp)₂(MePrCp)ZrH、(MeCp)₂(MeBuCp)ZrH、(MeCp)₂(MePhCp)ZrH、(MeCp)₂(Et₂Cp)ZrH、(MeCp)₂(Me₃SiCp)ZrH、(MeCp)₂(Et₃SiCp)ZrH、(MeCp)₂(Ph₃SiCp)ZrH、(MeCp)₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、(MeCp)₂(Me₃Cp)ZrH、(MeCp)₂(Et₃Cp)ZrH、(MeCp)₂(Pr₃Cp)ZrH、(MeCp)₂(Bu₃Cp)ZrH、(MeCp)₂(Me₄Cp)ZrH、(MeCp)₂(Et₄Cp)ZrH、(MeCp)₂(Pr₄Cp)ZrH、(MeCp)₂(Bu₄Cp)ZrH、(MeCp)₂(Me₅Cp)ZrH、(BuCp)₂(Cp)ZrH、(BuCp)₂(MeCp)ZrH、(BuCp)₂(EtCp)ZrH、(BuCp)₂(PrCp)ZrH、(BuCp)₂(PhCp)ZrH、(BuCp)₂(Me₂Cp)ZrH、(BuCp)₂(MeEt

Cp) ZrH、(BuCp)₂(MePrCp)ZrH、(BuCp)₂(MeBuCp)ZrH、(BuCp)₂(MePhCp)ZrH、(BuCp)₂(Et₂Cp)ZrH、(BuCp)₂(Me₃SiCp)ZrH、(BuCp)₂(Et₃SiCp)ZrH、(BuCp)₂(Ph₃SiCp)ZrH、(BuCp)₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、(BuCp)₂(Me₃Cp)ZrH、(BuCp)₂(Et₃Cp)ZrH、(BuCp)₂(Pr₃Cp)ZrH、(BuCp)₂(Bu₃Cp)ZrH、(BuCp)₂(Me₄Cp)ZrH、(BuCp)₂(Et₄Cp)ZrH、(BuCp)₂(Pr₄Cp)ZrH、(BuCp)₂(Bu₄Cp)ZrH、(BuCp)₂(Me₅Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(MeCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(EtCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(PrCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(BuCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(PhCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Me₂Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(MeEtCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(MePrCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(MeBuCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(MePhCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Et₂Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Et₃SiCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Ph₃SiCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Me₃Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Et₃Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Pr₃Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Bu₃Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Me₄Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Et₄Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Pr₄Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Bu₄Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Me₅Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(MeCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(EtCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(PrCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(BuCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(PhCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(MeEtCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(MePrCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(MeBuCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(MePhCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Et₂Cp)ZrH、(Me

2 Cp) 2 (Et₃SiCp) ZrH、(Me₂Cp) 2 (Ph₃SiCp) ZrH、(Me₂Cp) 2 ((Me₃Si)₂Cp) ZrH、(Me₂Cp) 2 (Me₃Cp) ZrH、(Me₂Cp) 2 (Et₃Cp) ZrH、(Me₂Cp) 2 (Pr₃Cp) ZrH、(Me₂Cp) 2 (Bu₃Cp) ZrH、(Me₂Cp) 2 (Me₄Cp) ZrH、(Me₂Cp) 2 (Et₄Cp) ZrH、(Me₂Cp) 2 (Pr₄Cp) ZrH、(Me₂Cp) 2 (Bu₄Cp) ZrH、(Me₂Cp) 2 (Me₅Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (MeCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (EtCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (PrCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (BuCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (PhCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Me₂Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (MeEtCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (MePrCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (MeBuCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (MePhCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Et₂Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Et₃SiCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Ph₃SiCp) ZrH、(Me₃Cp) 2 ((Me₃Si)₂Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Et₃Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Pr₃Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Bu₃Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Me₄Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Et₄Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Pr₄Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Bu₄Cp) ZrH、(Me₃Cp) 2 (Me₅Cp) ZrH、(MeCp)₃ ZrH、(EtCp)₃ ZrH、(PrCp)₃ ZrH、(BuCp)₃ ZrH、(PhCp)₃ ZrH、(Me₃SiCp)₃ ZrH、(Et₃SiCp)₃ ZrH、(Ph₃SiCp)₃ ZrH、(Me₂Cp)₃ ZrH、(Et₂Cp)₃ ZrH、(Pr₂Cp)₃ ZrH、(Bu₂Cp)₃ ZrH、(Me₃Cp)₃ ZrH、(Et₃Cp)₃ ZrH、(Pr₃Cp)₃ ZrH、(Bu₃Cp)₃ ZrH、(Me₄Cp)₃ ZrH、(Et₄Cp)₃ ZrH、(Pr₄Cp)₃ ZrH、(Bu₄Cp)₃ ZrH、(Me₅Cp)₃ ZrH、(Et₅Cp)₃ ZrH、(Pr₅Cp)₃ ZrH、(Bu₅Cp)₃ ZrH、Ind₂ (Cp) ZrH、Ind₂ (MeCp) ZrH、Ind₂ (EtCp) ZrH、Ind₂ (PrCp) ZrH、Ind₂ (BuCp) ZrH、Ind₂ (PhCp) Z

rH、Ind₂ (Me₂Cp) ZrH、Ind₂ (MeEtCp) ZrH、Ind₂ (MePrCp) ZrH、Ind₂ (MeBuCp) ZrH、Ind₂ (MePhCp) ZrH、Ind₂ (Et₂Cp) ZrH、Ind₂ (Me₃SiCp) ZrH、Ind₂ (Et₃SiCp) ZrH、Ind₂ (Ph₃SiCp) ZrH、Ind₂ ((Me₃Si)₂Cp) ZrH、Ind₂ (Me₃Cp) ZrH、Ind₂ (Et₃Cp) ZrH、Ind₂ (Pr₃Cp) ZrH、Ind₂ (Bu₃Cp) ZrH、Ind₂ (Me₄Cp) ZrH、Ind₂ (Et₄Cp) ZrH、Ind₂ (Pr₄Cp) ZrH、Ind₂ (Bu₄Cp) ZrH、Ind₂ (Me₅Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (MeCp) ZrH、(Cp) (Ind) (EtCp) ZrH、(Cp) (Ind) (PrCp) ZrH、(Cp) (Ind) (BuCp) ZrH、(Cp) (Ind) (PhCp) ZrH、(Cp) (Ind) (Me₂Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (MeEtCp) ZrH、(Cp) (Ind) (MePrCp) ZrH、(Cp) (Ind) (MeBuCp) ZrH、(Cp) (Ind) (MePhCp) ZrH、(Cp) (Ind) (Et₂Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (Me₃SiCp) ZrH、(Cp) (Ind) (Et₃SiCp) ZrH、(Cp) (Ind) (Ph₃SiCp) ZrH、(Cp) (Ind) ((Me₃Si)₂Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (Me₃Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (Et₃Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (Pr₃Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (Bu₃Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (Me₄Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (Et₄Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (Pr₄Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (Bu₄Cp) ZrH、(Cp) (Ind) (Me₅Cp) ZrH、MeInd₂ (Cp) ZrH、MeInd₂ (MeCp) ZrH、MeInd₂ (EtCp) ZrH、MeInd₂ (PrCp) ZrH、MeInd₂ (BuCp) ZrH、MeInd₂ (PhCp) ZrH、MeInd₂ (Me₂Cp) ZrH、MeInd₂ (MeEtCp) ZrH、MeInd₂ (MePrCp) ZrH、MeInd₂ (MeBuCp) ZrH、MeInd₂ (MePhCp) ZrH、MeInd₂ (Et₂Cp) ZrH、MeInd₂ (Me₃SiCp) ZrH、MeInd₂ (Et₃SiCp) ZrH、MeInd₂ (Ph₃SiC

p) ZrH, MeInd₂ ((Me₃Si)₂Cp) ZrH, MeInd₂ (Me₃Cp) ZrH, MeInd₂ (Et₃Cp) ZrH, MeInd₂ (Pr₃Cp) ZrH, MeInd₂ (Bu₃Cp) ZrH, MeInd₂ (Me₄Cp) ZrH, MeInd₂ (Et₄Cp) ZrH, MeInd₂ (Pr₄Cp) ZrH, MeInd₂ (Bu₄Cp) ZrH, MeInd₂ (Me₅Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (MeCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (EtCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (PrCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (BuCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (PhCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Me₂Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (MeEtCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (MePrCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (MeBuCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (MePhCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Et₂Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Me₃SiCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Et₃SiCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Ph₃SiCp) ZrH, (Cp) (MeInd) ((Me₃Si)₂Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Me₃Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Et₃Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Pr₃Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Bu₃Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Me₄Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Et₄Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Pr₄Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Bu₄Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Me₅Cp) ZrH, PhInd₂ (Cp) ZrH, PhInd₂ (MeCp) ZrH, PhInd₂ (EtCp) ZrH, PhInd₂ (PrCp) ZrH, PhInd₂ (BuCp) ZrH, PhInd₂ (PhCp) ZrH, PhInd₂ (Me₂Cp) ZrH, PhInd₂ (MeEtCp) ZrH, PhInd₂ (MePrCp) ZrH, PhInd₂ (MeBuCp) ZrH, PhInd₂ (MePhCp) ZrH, PhInd₂ (Et₂Cp) ZrH, PhInd₂ (Me₃SiCp) ZrH, PhInd₂ (Et₃SiCp) ZrH, PhInd₂ (Ph₃SiCp) ZrH, PhInd₂ ((Me₃Si)₂Cp) ZrH, PhInd₂ (Me₃Cp) ZrH, PhInd₂ (Et₃Cp) ZrH, PhInd₂ (Pr₃Cp

) ZrH, PhInd₂ (Bu₃Cp) ZrH, PhInd₂ (Me₄Cp) ZrH, PhInd₂ (Et₄Cp) ZrH, PhInd₂ (Pr₄Cp) ZrH, PhInd₂ (Bu₄Cp) ZrH, PhInd₂ (Me₅Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (MeCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (EtCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (PrCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (BuCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (PhCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Me₂Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (MeEtCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (MePrCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (MeBuCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (MePhCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Et₂Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Me₃SiCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Et₃SiCp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Ph₃SiCp) ZrH, (Cp) (PhInd) ((Me₃Si)₂Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Me₃Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Et₃Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Pr₃Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Bu₃Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Me₄Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Et₄Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Pr₄Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Bu₄Cp) ZrH, (Cp) (PhInd) (Me₅Cp) ZrH, Me₄Ind₂ (Cp) ZrH, Me₄Ind₂ (MeCp) ZrH, Me₄Ind₂ (EtCp) ZrH, Me₄Ind₂ (PrCp) ZrH, Me₄Ind₂ (BuCp) ZrH, Me₄Ind₂ (PhCp) ZrH, Me₄Ind₂ (Me₂Cp) ZrH, Me₄Ind₂ (MeEtCp) ZrH, Me₄Ind₂ (MePrCp) ZrH, Me₄Ind₂ (MeBuCp) ZrH, Me₄Ind₂ (MePhCp) ZrH, Me₄Ind₂ (Et₂Cp) ZrH, Me₄Ind₂ (Me₃SiCp) ZrH, Me₄Ind₂ (Et₃SiCp) ZrH, Me₄Ind₂ (Ph₃SiCp) ZrH, Me₄Ind₂ ((Me₃Si)₂Cp) ZrH, Me₄Ind₂ (Me₃Cp) ZrH, Me₄Ind₂ (Et₃Cp) ZrH, Me₄Ind₂ (Pr₃Cp) ZrH, Me₄Ind₂ (Bu₃Cp) ZrH, Me₄Ind₂ (Me₄Cp) ZrH, Me₄Ind₂ (Et₄Cp)

ZrH、Me₄Ind₂ (Pr₄Cp) ZrH、Me₄Ind₂ (Bu₄Cp)
ZrH、Me₄Ind₂ (Me₅Cp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (Me
eCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (EtCp) ZrH、(Cp) (Me
e₄Ind) (PrCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (BuCp) Zr
H、(Cp) (Me₄Ind) (PhCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind)
(Me₂Cp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (MeEtCp) ZrH、(
Cp) (Me₄Ind) (MePrCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (
MeBuCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (MePhCp) ZrH、(
Cp) (Me₄Ind) (Et₂Cp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (M
e₃SiCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (Et₃SiCp) ZrH、
(Cp) (Me₄Ind) (Ph₃SiCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind
) ((Me₃Si)₂Cp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (Me₃Cp)
ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (Et₃Cp) ZrH、(Cp) (Me₄I
nd) (Pr₃Cp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (Bu₃Cp) ZrH
、(Cp) (Me₄Ind) (Me₄Cp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind)
(Et₄Cp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (Pr₄Cp) ZrH、(
p) (Me₄Ind) (Bu₄Cp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (Me
₅Cp) ZrH、BenzInd₂ (Cp) ZrH、BenzInd₂ (MeC
p) ZrH、BenzInd₂ (EtCp) ZrH、BenzInd₂ (PrC
p) ZrH、BenzInd₂ (BuCp) ZrH、BenzInd₂ (PhC
p) ZrH、BenzInd₂ (Me₂Cp) ZrH、BenzInd₂ (Me
EtCp) ZrH、BenzInd₂ (MePrCp) ZrH、BenzInd
₂ (MeBuCp) ZrH、BenzInd₂ (MePhCp) ZrH、Ben
zInd₂ (Et₂Cp) ZrH、BenzInd₂ (Me₃SiCp) ZrH
、BenzInd₂ (Et₃SiCp) ZrH、BenzInd₂ (Ph₃Si
Cp) ZrH、BenzInd₂ ((Me₃Si)₂Cp) ZrH、BenzI
nd₂ (Me₃Cp) ZrH、BenzInd₂ (Et₃Cp) ZrH、Ben
zInd₂ (Pr₃Cp) ZrH、BenzInd₂ (Bu₃Cp) ZrH、B
enzInd₂ (Me₄Cp) ZrH、BenzInd₂ (Et₄Cp) ZrH

、BenzInd₂(Pr₄Cp)ZrH、BenzInd₂(Bu₄Cp)ZrH、BenzInd₂(Me₅Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(MeCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(EtCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(PrCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(BuCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(PhCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₂Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(MeEtCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(MePrCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(MeBuCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(MePhCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Et₂Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₃SiCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Et₃SiCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Ph₃SiCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)((Me₃Si)₂Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₃Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Et₃Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Pr₃Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Bu₃Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₄Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Et₄Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Pr₄Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Bu₄Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₅Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Cp)ZrH、DibenzoInd₂(MeCp)ZrH、DibenzoInd₂(EtCp)ZrH、DibenzoInd₂(PrCp)ZrH、DibenzoInd₂(BuCp)ZrH、DibenzoInd₂(PhCp)ZrH、DibenzoInd₂(Me₂Cp)ZrH、DibenzoInd₂(MeEtCp)ZrH、DibenzoInd₂(MePrCp)ZrH、DibenzoInd₂(MeBuCp)ZrH、DibenzoInd₂(MePhCp)ZrH、DibenzoInd₂(Et₂Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Me₃SiCp)ZrH、DibenzoInd₂(Et₃SiCp)ZrH、DibenzoInd₂(Ph₃SiCp)ZrH、DibenzoInd₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Me₃Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Et₃Cp)Z

rH、DibenzInd₂ (Pr₃Cp) ZrH、DibenzInd₂ (Bu₃Cp) ZrH、DibenzInd₂ (Me₄Cp) ZrH、DibenzInd₂ (Et₄Cp) ZrH、DibenzInd₂ (Pr₄Cp) ZrH、DibenzInd₂ (Bu₄Cp) ZrH、DibenzInd₂ (Me₅Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (MeCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (EtCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (PrCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (BuCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (PhCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Me₂Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (MeEtCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (MePrCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (MeBuCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (MePhCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Et₂Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Me₃SiCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Et₃SiCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Ph₃SiCp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) ((Me₃Si)₂Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Me₃Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Et₃Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Pr₃Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Bu₃Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Me₄Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Et₄Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Pr₄Cp) ZrH、(Cp) (DibenzInd) (Bu₄Cp) ZrH、(Cp) (BenzInd) (Me₅Cp) ZrH、Ind₃ ZrH、Ind₂ (MeInd) ZrH、Ind₂ (EtInd) ZrH、Ind₂ (PrInd) ZrH、Ind₂ (BuInd) ZrH、Ind₂ (Me₃SiInd) ZrH、Ind₂ (Me₂Ind) ZrH、Ind₂ (Et₂Ind) ZrH、Ind₂ (Pr₂Ind) ZrH、Ind₂ (Bu₂Ind) ZrH、Ind₂ (Me₄Ind) ZrH、Ind₂ (Et₄Ind) ZrH、Ind₂ (Pr₄Ind) ZrH、Ind₂ (Bu₄Ind) ZrH、Ind₂ (NaphInd) ZrH、I

nd₂ (BiPhInd) ZrH、(MeInd)₃ ZrH、(EtInd)₃ ZrH、(PrInd)₃ ZrH、(BuInd)₃ ZrH、(Me₃SiInd)₃ ZrH、(PhInd)₃ ZrH、(NaphInd)₃ ZrH、(BiPhInd)₃ ZrH、(Me₂Ind)₃ ZrH、(Et₂Ind)₃ ZrH、(Pr₂Ind)₃ ZrH、(Bu₂Ind)₃ ZrH、(Me₂Ind)₂ (Ind) ZrH、(Et₂Ind)₂ (Ind) ZrH、(Pr₂Ind)₂ (Ind) ZrH、(Bu₂Ind)₂ (Ind) ZrH、(Ph₂Ind)₂ (Ind) ZrH、(Me₃Ind)₃ ZrH、(Et₃Ind)₃ ZrH、(Pr₃Ind)₃ ZrH、(Bu₃Ind)₃ ZrH、(Me₄Ind)₃ ZrH、(Et₄Ind)₃ ZrH、(Pr₄Ind)₃ ZrH、(Bu₄Ind)₃ ZrH、(BenzInd)₃ ZrH、(BenzInd)₂ (Ind) ZrH、(DibenzInd)₂ (Ind) ZrH、(DibenzInd)₃ ZrHが挙げられる。

なお、ここで上記構造式においては以下の略語を用いた（以下、同様）。Cp = シクロペンタジエニル、MeCp = メチルシクロペンタジエニル、EtCp = エチルシクロペンタジエニル、PrCp = プロピルシクロペンタジエニル、BuCp = ブチルシクロペンタジエニル、PhCp = フェニルシクロペンタジエニル、Me₂Cp = ジメチルシクロペンタジエニル、MeEtCp = メチルエチルシクロペンタジエニル、MePrCp = メチルプロピルシクロペンタジエニル、MeBuCp = メチルブチルシクロペンタジエニル、MePhCp = メチルフェニルシクロペンタジエニル、Et₂Cp = ジエチルシクロペンタジエニル、Me₃SiCp = トリメチルシリルシクロペンタジエニル、Et₃SiCp = トリエチルシリルシクロペンタジエニル、Ph₃SiCp = トリフェニルシリルシクロペンタジエニル、(Me₃Si)₂Cp = ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル、Me₃Cp = トリメチルシクロペンタジエニル、Et₃Cp = トリエチルシクロペンタジエニル、Pr₃Cp = トリプロピルシクロペンタジエニル、Bu₃Cp = トリブチルシクロペンタジエニル、Me₄Cp = テトラメチルシクロペンタジエニル、Et₄Cp = テトラエチルシクロペンタジエニル、Pr₄Cp = テトラプロピルシクロペンタジエニル、Bu₄Cp = テトラブチルシクロペンタ

ジエニル、 Me_5Cp =ペンタメチルシクロペンタジエニル、 Ind =インデニル、 MeInd =メチルインデニル、 EtInd =エチルインデニル、 PrInd =プロピルインデニル、 BuInd =ブチルインデニル、 Me_3SiInd =トリメチルシリルインデニル、 PhInd =フェニルインデニル、 NaphInd =ナフチルインデン、 BiPhInd =ビフェニルインデン、 Me_2Ind =ジメチルインデニル、 Et_2Ind =ジエチルインデニル、 Pr_2Ind =ジプロピルインデニル、 Bu_2Ind =ジブチルインデニル、 Me_3Ind =トリメチルインデニル、 Et_3Ind =トリエチルインデニル、 Pr_3Ind =トリプロピルインデニル、 Bu_3Ind =トリブチルインデニル、 Me_4Ind =テトラメチルインデニル、 Et_4Ind =テトラエチルインデニル、 Pr_4Ind =テトラプロピルインデニル、 Bu_4Ind =テトラブチルインデニル、 BenzInd =ベンゾインデニル、 DibenzInd =ジベンゾインデニルをそれぞれ表す。

一般式(1)で表される、これらの化合物をオレフィン重合用触媒成分として用いるに際しては2種以上用いることも可能である。

【0009】

上に例示した具体的化合物の中にあつて、オレフィン重合用触媒成分として好ましいものを以下に示す。

すなわち、 $\text{Cp}_2(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 (Me_3SiCp)

2 (Cp) ZrH, (Me₃SiCp)₂ (MeCp) ZrH, (Me₃SiCp)₂ (PrCp) ZrH, (Me₃SiCp)₂ (BuCp) ZrH, (Me₃SiCp)₂ (Me₂Cp) ZrH, (Me₃SiCp)₂ (MePrCp) ZrH, (Me₃SiCp)₂ (MeBuCp) ZrH, (Me₃SiCp)₂ (Me₃Cp) ZrH, (Me₂Cp)₂ (Cp) ZrH, (Me₂Cp)₂ (MeCp) ZrH, (Me₂Cp)₂ (PrCp) ZrH, (Me₂Cp)₂ (BuCp) ZrH, (Me₂Cp)₂ (MePrCp) ZrH, (Me₂Cp)₂ (MeBuCp) ZrH, (Me₂Cp)₂ (Me₃Cp) ZrH, (Me₃Cp)₂ (Cp) ZrH, (MeCp)₃ ZrH, (EtCp)₃ ZrH, (PrCp)₃ ZrH, (BuCp)₃ ZrH, (PhCp)₃ ZrH, (Me₃SiCp)₃ ZrH, (Et₃SiCp)₃ ZrH, (Me₂Cp)₃ ZrH, (Me₃Cp)₃ ZrH, (Me₄Cp)₃ ZrH, (Me₅Cp)₃ ZrH, Ind₂ (Cp) ZrH, Ind₂ (MeCp) ZrH, Ind₂ (PrCp) ZrH, Ind₂ (BuCp) ZrH, Ind₂ (Me₂Cp) ZrH, Ind₂ (MePrCp) ZrH, Ind₂ (MeBuCp) ZrH, Ind₂ (Me₃SiCp) ZrH, Ind₂ (Me₃Cp) ZrH, (Cp) (Ind) (MeCp) ZrH, (Cp) (Ind) (PrCp) ZrH, (Cp) (Ind) (BuCp) ZrH, (Cp) (Ind) (Me₂Cp) ZrH, (Cp) (Ind) (Me₃SiCp) ZrH, (Cp) (Ind) (Me₃Cp) ZrH, MeInd₂ (Cp) ZrH, MeInd₂ (MeCp) ZrH, MeInd₂ (PrCp) ZrH, MeInd₂ (BuCp) ZrH, MeInd₂ (Me₂Cp) ZrH, MeInd₂ (Me₃SiCp) ZrH, MeInd₂ (Me₃Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (MeCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (PrCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (BuCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Me₂Cp) ZrH, (Cp) (MeInd) (MePrCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (MeBuCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Me₃SiCp) ZrH, (Cp) (MeInd) (Me₃Cp) ZrH, PhInd₂ (Cp) ZrH, PhInd₂ (MeCp) ZrH, PhInd₂ (PrCp) ZrH, PhInd₂ (BuCp) ZrH, PhInd₂ (

Me₂Cp) ZrH、PhInd₂ (MePrCp) ZrH、PhInd₂ (MeBuCp) ZrH、PhInd₂ (Me₃SiCp) ZrH、PhInd₂ (Me₃Cp) ZrH、(Cp) (PhInd) (MeCp) ZrH、(Cp) (PhInd) (PrCp) ZrH、(Cp) (PhInd) (BuCp) ZrH、(Cp) (PhInd) (Me₂Cp) ZrH、(Cp) (PhInd) (MePrCp) ZrH、(Cp) (PhInd) (MeBuCp) ZrH、(Cp) (PhInd) (Me₃SiCp) ZrH、(Cp) (PhInd) (Me₃Cp) ZrH、Me₄Ind₂ (Cp) ZrH、Me₄Ind₂ (MeCp) ZrH、Me₄Ind₂ (PrCp) ZrH、Me₄Ind₂ (BuCp) ZrH、Me₄Ind₂ (Me₂Cp) ZrH、Me₄Ind₂ (MePrCp) ZrH、Me₄Ind₂ (MeBuCp) ZrH、Me₄Ind₂ (Me₃SiCp) ZrH、Me₄Ind₂ (Me₃Cp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (MeCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (PrCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (BuCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (Me₂Cp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (MePrCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (MeBuCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (Me₃SiCp) ZrH、(Cp) (Me₄Ind) (Me₃Cp) ZrH、BenzInd₂ (Cp) ZrH、BenzInd₂ (MeCp) ZrH、BenzInd₂ (PrCp) ZrH、BenzInd₂ (BuCp) ZrH、BenzInd₂ (Me₂Cp) ZrH、BenzInd₂ (MePrCp) ZrH、BenzInd₂ (MeBuCp) ZrH、BenzInd₂ (Me₃SiCp) ZrH、BenzInd₂ (Me₃Cp) ZrH、(Cp) (BenzInd) (MeCp) ZrH、(Cp) (BenzInd) (PrCp) ZrH、(Cp) (BenzInd) (BuCp) ZrH、(Cp) (BenzInd) (Me₂Cp) ZrH、(Cp) (BenzInd) (MePrCp) ZrH、(Cp) (BenzInd) (MeBuCp) ZrH、(Cp) (BenzInd) (Me₃SiCp) ZrH、(Cp) (BenzInd) (Me₃Cp) ZrH、DibenzInd₂ (Cp) ZrH、DibenzInd₂ (MeCp) ZrH、DibenzInd₂ (PrCp) ZrH、DibenzInd₂ (BuCp)

ZrH、DibenzoInd₂ (Me₂Cp) ZrH、DibenzoInd₂ (MePrCp) ZrH、DibenzoInd₂ (MeBuCp) ZrH、DibenzoInd₂ (Me₃SiCp) ZrH、DibenzoInd₂ (Me₃Cp) ZrH、(Cp) (DibenzoInd) (MeCp) ZrH、(Cp) (DibenzoInd) (PrCp) ZrH、(Cp) (DibenzoInd) (BuCp) ZrH、(Cp) (DibenzoInd) (Me₂Cp) ZrH、(Cp) (DibenzoInd) (MePrCp) ZrH、(Cp) (DibenzoInd) (MeBuCp) ZrH、(Cp) (DibenzoInd) (Me₃SiCp) ZrH、(Cp) (DibenzoInd) (Me₃Cp) ZrH、Ind₃ ZrH、Ind₂ (MeInd) ZrH、Ind₂ (EtInd) ZrH、Ind₂ (PrInd) ZrH、Ind₂ (BuInd) ZrH、Ind₂ (Me₃SiInd) ZrH、Ind₂ (Me₂Ind) ZrH、Ind₂ (Et₂Ind) ZrH、Ind₂ (Pr₂Ind) ZrH、Ind₂ (Bu₂Ind) ZrH、Ind₂ (Me₄Ind) ZrH、Ind₂ (Et₄Ind) ZrH、Ind₂ (Pr₄Ind) ZrH、Ind₂ (Bu₄Ind) ZrH、Ind₂ (NaphInd) ZrH、Ind₂ (BiPhInd) ZrH、(MeInd)₃ ZrH、(EtInd)₃ ZrH、(PrInd)₃ ZrH、(BuInd)₃ ZrH、(Me₃SiInd)₃ ZrH、(PhInd)₃ ZrH、(NaphInd)₃ ZrH、(BiPhInd)₃ ZrH、(Me₂Ind)₃ ZrH、(Et₂Ind)₃ ZrH、(Pr₂Ind)₃ ZrH、(Bu₂Ind)₃ ZrH、(Me₂Ind)₂ (Ind) ZrH、(Et₂Ind)₂ (Ind) ZrH、(Pr₂Ind)₂ (Ind) ZrH、(Bu₂Ind)₂ (Ind) ZrH、(Ph₂Ind)₂ (Ind) ZrH、(Me₃Ind)₃ ZrH、(Et₃Ind)₃ ZrH、(Pr₃Ind)₃ ZrH、(Bu₃Ind)₃ ZrH、(Me₄Ind)₃ ZrH、(Et₄Ind)₃ ZrH、(Pr₄Ind)₃ ZrH、(Bu₄Ind)₃ ZrH、(BenzInd)₃ ZrH、(BenzInd)₂ (Ind) ZrH、(DibenzoInd)₂ (Ind) ZrH、(DibenzoInd)₃ ZrH、等があげられる。

【0010】

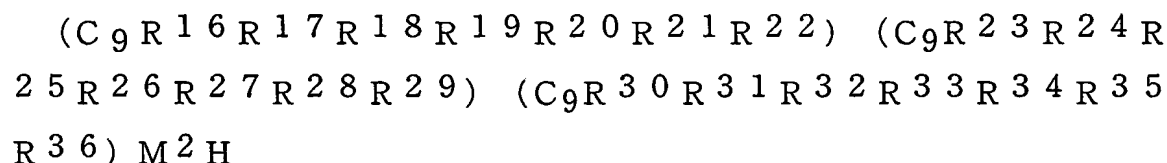
上に例示した具体的化合物の中にあつて、オレフィン重合用触媒成分として特に好ましいものを以下に示す。

Cp₂ (Me Cp) ZrH、Cp₂ (Pr Cp) ZrH、Cp₂ (Bu Cp) ZrH、Cp₂ (Me₂ Cp) ZrH、Cp₂ (Me₃ Si Cp) ZrH、Cp₂ (Me₃ Cp) ZrH、(Me Cp)₂ (Cp) ZrH、(Me Cp)₂ (Pr Cp) ZrH、(Me Cp)₂ (Bu Cp) ZrH、(Me Cp)₂ (Me₂ Cp) ZrH、(Me Cp)₂ (Me₃ Si Cp) ZrH、(Bu Cp)₂ (Cp) ZrH、(Bu Cp)₂ (Me Cp) ZrH、(Bu Cp)₂ (Pr Cp) ZrH、(Bu Cp)₂ (Me₂ Cp) ZrH、(Bu Cp)₂ (Me₃ Si Cp) ZrH、(Me₃ Si Cp)₂ (Cp) ZrH、(Me₃ Si Cp)₂ (Me Cp) ZrH、(Me₃ Si Cp)₂ (Me₂ Cp) ZrH、(Me₃ Si Cp)₂ (Me₃ Cp) ZrH、(Me₂ Cp)₂ (Cp) ZrH、(Me₂ Cp)₂ (Me Cp) ZrH、(Me₂ Cp)₂ (Me Pr Cp) ZrH、(Me₂ Cp)₂ (Me Bu Cp) ZrH、(Me₂ Cp)₂ (Me₃ Cp) ZrH、(Me₃ Cp)₂ (Cp) ZrH、(Me Cp)₃ ZrH、(Pr Cp)₃ ZrH、(Bu Cp)₃ ZrH、(Me₃ Si Cp)₃ ZrH、(Me₂ Cp)₃ ZrH、(Me₃ Cp)₃ ZrH、Ind₂ (Cp) ZrH、Ind₂ (Me Cp) ZrH、Ind₂ (Pr Cp) ZrH、Ind₂ (Bu Cp) ZrH、Ind₂ (Me₂ Cp) ZrH、Ind₂ (Me Pr Cp) ZrH、Ind₂ (Me Bu Cp) ZrH、Ind₂ (Me₃ Si Cp) ZrH、Ind₂ (Me₃ Cp) ZrH、Benz Ind₂ (Cp) ZrH、Benz Ind₂ (Me Cp) ZrH、Benz Ind₂ (Pr Cp) ZrH、Benz Ind₂ (Bu Cp) ZrH、Benz Ind₂ (Me₂ Cp) ZrH、Benz Ind₂ (Me Pr Cp) ZrH、Benz Ind₂ (Me Bu Cp) ZrH、Benz Ind₂ (Me₃ Si Cp) ZrH、Benz Ind₂ (Me₃ Cp) ZrH、Ind₃ ZrH、Ind₂ (Me₂ Ind) ZrH、Ind₂ (Et₂ Ind) ZrH、Ind₂ (Pr₂ Ind) ZrH、Ind₂ (Bu₂ Ind) ZrH、Ind₂ (Me₄ Ind) ZrH、Ind₂ (Et₄ Ind) ZrH、Ind₂ (Pr₄ Ind)

ZrH、Ind₂(Bu₄Ind)ZrH、Ind₂(NaphInd)ZrH、Ind₂(BiPhInd)ZrH、(PhInd)₃ZrH、(NaphInd)₃ZrH、(BiPhInd)₃ZrH、(Me₂Ind)₃ZrH、(Et₂Ind)₃ZrH、(Pr₂Ind)₃ZrH、(Bu₂Ind)₃ZrH、(Me₄Ind)₃ZrH、(Et₄Ind)₃ZrH、(Pr₄Ind)₃ZrH、(Bu₄Ind)₃ZrH、(BenzInd)₃ZrH、(BenzInd)₂(Ind)ZrH、(DibenzInd)₃ZrH、等があげられる。

【0011】

本発明のもう1つの新規な遷移金属化合物(2)は次の一般式(2)で表される。



・・・式(2)

一般式(2)で表される新規な遷移金属化合物(2)において、C₉R¹⁶R¹⁷R¹⁸R¹⁹R²⁰R²¹R²²、C₉R²³R²⁴R²⁵R²⁶R²⁷R²⁸R²⁹およびC₉R³⁰R³¹R³²R³³R³⁴R³⁵R³⁶はそれぞれインデニル基、あるいは、置換インデニル基を表し、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよいが、それらの炭素数は1～24であることが好ましく、さらには1～18であることが特に好ましい。R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、あるいはR²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、あるいはR³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基

、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。

具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、アリル基、フェニル基が挙げられる。これらの化合物の中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基が特に好ましい。

R16、R17、R18、R19、R20、R21、R22、R23、R24、R25、R26、R27、R28、R29、R30、R31、R32、R33、R34、R35、R36の炭素数1～30の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を置換基にもつアルキルシリル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を置換基に持つアルケニルシリル基；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を置換基に持つアリールシリル基；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を置換基にもつアリールアルキルシリル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。

具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリビニルシリル基、トリアリルシリル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。これらの化合物の中でもトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基が特に好ましい。

また、これらのうちR16、R17、R18、R19、R20、R21、R22、あるいはR23、R24、R25、R26、R27、R28、R29、あるいはR30、R31、R32、R33、R34、R35、R36はそれぞれ互い

に、特に隣り合う基が結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。

互いに結合して形成された環状炭化水素基（多環式構造を含む）は具体的には、ベンゾインデニル；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を1個以上有するアルキルベンゾインデニル；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を1個以上有するアルケニルベンゾインデニル；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を1個以上有するアリールベンゾインデニル；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を1個以上有するアリールアルキルベンゾインデニル；ジベンゾインデニル；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を1個以上有するアルキルジベンゾインデニル；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を1個以上有するアルケニルジベンゾインデニル；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を1個以上有するアリールジベンゾインデニル；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を1個以上有するアリールアルキルジベンゾインデニルなどが挙げられる。また、これらは分岐があってもよい。

より具体例を挙げると、ベンゾインデニル、メチルベンゾインデニル、ジメチルベンゾインデニル、フェニルベンゾインデニル、ジフェニルベンゾインデニル、ジベンゾインデニル、メチルジベンゾインデニル、ジメチルジベンゾインデニルなどが挙げられる。

これらの中で好ましくは、ベンゾインデニル、ジベンゾインデニルが挙げられ

る。

なお、 M^2 は周期律表4族の遷移金属を表す。具体的には、Ti、Zr、Hfである。これらの中で、好ましくは、Ti、Zrであり、特に好ましくはZrである。

【0012】

前記一般式(2)で示される本発明の新規な遷移金属化合物(2)の具体例を以下に示す。

すなわち、 Ind_3ZrH 、 $Ind_2(MeInd)ZrH$ 、 $Ind_2(EtInd)ZrH$ 、 $Ind_2(PrInd)ZrH$ 、 $Ind_2(BuInd)ZrH$ 、 $Ind_2(Me_3SiInd)ZrH$ 、 $Ind_2(Me_2Ind)ZrH$ 、 $Ind_2(Et_2Ind)ZrH$ 、 $Ind_2(Pr_2Ind)ZrH$ 、 $Ind_2(Bu_2Ind)ZrH$ 、 $Ind_2(Me_4Ind)ZrH$ 、 $Ind_2(Et_4Ind)ZrH$ 、 $Ind_2(Pr_4Ind)ZrH$ 、 $Ind_2(Bu_4Ind)ZrH$ 、 $Ind_2(NaphInd)ZrH$ 、 $Ind_2(BiPhInd)ZrH$ 、 $(MeInd)_3ZrH$ 、 $(EtInd)_3ZrH$ 、 $(PrInd)_3ZrH$ 、 $(BuInd)_3ZrH$ 、 $(Me_3SiInd)_3ZrH$ 、 $(PhInd)_3ZrH$ 、 $(NaphInd)_3ZrH$ 、 $(BiPhInd)_3ZrH$ 、 $(Me_2Ind)_3ZrH$ 、 $(Et_2Ind)_3ZrH$ 、 $(Pr_2Ind)_3ZrH$ 、 $(Bu_2Ind)_3ZrH$ 、 $(Me_2Ind)_2(Ind)ZrH$ 、 $(Et_2Ind)_2(Ind)ZrH$ 、 $(Pr_2Ind)_2(Ind)ZrH$ 、 $(Bu_2Ind)_2(Ind)ZrH$ 、 $(Ph_2Ind)_2(Ind)ZrH$ 、 $(Me_3Ind)_3ZrH$ 、 $(Et_3Ind)_3ZrH$ 、 $(Pr_3Ind)_3ZrH$ 、 $(Bu_3Ind)_3ZrH$ 、 $(Me_4Ind)_3ZrH$ 、 $(Et_4Ind)_3ZrH$ 、 $(Pr_4Ind)_3ZrH$ 、 $(Bu_4Ind)_3ZrH$ 、 $(BenzInd)_3ZrH$ 、 $(BenzInd)_2(Ind)ZrH$ 、 $(DibenzoInd)_2(Ind)ZrH$ 、 $(DibenzoInd)_3ZrH$ 、が挙げられる。

ここで上記構造式における略語は既示したとおりである。

一般式(2)で表される、これらの化合物をオレフィン重合用触媒成分として用いるに際しては2種以上用いることも可能である。

49、R50、R51は前記一般式(1)で示される本発明の新規な遷移金属化合物におけるR1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9、R10、R11、R12、R13、R14、R15と同様である。X1はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を表す。2つのX1は同一でも異なってもよい。好ましくは塩素か臭素であり、特に好ましくは塩素である。R52はエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基を表す。これらは分岐があってもよい。好ましくはn-ブチル基である。

【0015】

化合物a)、b)およびc)を接触させる場合は、通常窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気中、一般にベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素等の液状不活性炭化水素、あるいはジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素溶媒の存在下、攪拌下または非攪拌下で行われる。

接触順序には特に制限はなく、具体的には以下の順序で行なうことが望ましい。

化合物a)とc)を接触させた後、b)を接触させる。

接触に際しては、各成分を一度に添加してもよいし、一定時間をかけて添加してもよいし、分割して添加してもよい。また各成分の接触を複数回行なってもよい。

化合物a)とc)の接触は通常-100~0℃、好ましくは-80~-40℃の温度にて、5分~24時間、好ましくは30分~3時間行うことが望ましい。その後、-30℃~30℃、好ましくは0℃~10℃付近まで昇温した後、生じたLiCl等のハロゲン化アルカリ金属をろ過によって除く。さらに化合物b)を接触させた後0℃~150℃、好ましくは20℃~80℃の温度にて5分~3日、好ましくは1時間~24時間攪拌する。反応溶液中の溶媒を除いた後、ペンタンやヘキサンなどの脂肪族炭化水素で洗浄後、本発明の新規な遷移金属化合物を得ることができる。

化合物a)、b)、c)を接触させ加熱攪拌した後、ベンゼン、トルエン、キ

シレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素等の液状不活性炭化水素溶液からろ過することによりLiClを反応溶液から除くこともできる。あるいは、反応溶液から溶媒を除いた後、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素溶媒で洗浄してLiClを除くこともできる。

化合物a)～c)の使用割合は、化合物a) 1モルに対して化合物b)を1～50モル、好ましくは2～8モルの割合で、化合物c)を通常2モルの割合で用いることができる。

【0016】

<合成方法2>

1) 下記化合物d)とe)を相互に接触させることにより製造する。

d) Ind_3ZrH

e) $\text{C}_5\text{HR}^{53}\text{R}^{54}\text{R}^{55}\text{R}^{56}\text{R}^{57}$

ここで、 $\text{C}_5\text{HR}^{53}\text{R}^{54}\text{R}^{55}\text{R}^{56}\text{R}^{57}$ はシクロペンタジエン、あるいは、置換シクロペンタジエンを表す。 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} は一般式(1)で示される本発明の新規な遷移金属化合物における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} と同様である。

化合物d)とe)を接触させる場合は、通常窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気中、一般にベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素等の液状不活性炭化水素、あるいはジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素溶媒の存在下、攪拌下または非攪拌下で行われる。

化合物d)とe)の接触は通常 $-80\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 50^\circ\text{C}$ の温度にて、1分～3時間、好ましくは10分～1時間行うことが望ましい。その後、 $0^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 付近まで昇温し、5分～3日、好ましくは1時間～24時間攪拌する。反応溶液中の溶媒を除いた後、ペンタンやヘキサンなどの脂肪族炭化水素で洗浄後、新規な遷移金属化合物(1)を得る

ことができる。

化合物 d)、e) の使用割合は、化合物 d) 1 モルに対して化合物 e) を 1 ～ 50 モル、好ましくは 2 ～ 8 モルの割合で用いることができる。

なお、化合物 d) の Ind_3ZrH は前記合成方法 1 により得ることができる。

【0017】

本発明が提案する新規な遷移金属化合物は、次に示す有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物、またこれらの混合物との組み合わせで、オレフィン重合用触媒として使用することができる。

【0018】

有機アルミニウムオキシ化合物は、分子中に $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 結合を有し、その結合数は通常 1 ～ 100、好ましくは 1 ～ 50 個の範囲にある。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、通常有機アルミニウム化合物と水とを反応させて得られる生成物である。有機アルミニウムと水との反応は、通常不活性炭化水素中で行われる。不活性炭化水素としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素及び芳香族炭化水素が使用できるが、脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素を使用することが好ましい。

有機アルミニウムオキシ化合物の調製に用いる有機アルミニウム化合物は、下記一般式 (3) で表される化合物がいずれも使用可能であるが、好ましくはトリアルキルアルミニウムが使用される。



・・・式 (3)

(式中、 R^{58} は炭素数 1 ～ 18、好ましくは 1 ～ 12 のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基、 X^2 は水素原子又はハロゲン原子を示し、 t は $1 \leq t \leq 3$ の整数を示す。)

トリアルキルアルミニウムのアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチ

ル基、デシル基、ドデシル基等のいずれでも差し支えないが、メチル基であることが特に好ましい。

【0019】

上記有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して使用することもできる。

水と有機アルミニウム化合物との反応比（水／A 1モル比）は、0.25／1～1.2／1、特に、0.5／1～1／1であることが好ましく、反応温度は通常－70～100℃、好ましくは－20～20℃の範囲にある。反応時間は通常5分～24時間、好ましくは10分～5時間の範囲で選ばれる。反応に要する水として、単なる水のみならず、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等に含まれる結晶水や反応系中に水が生成しうる成分も利用することもできる。

なお、上記した有機アルミニウムオキシ化合物のうち、アルキルアルミニウムと水とを反応させて得られるものは、通常アルミノキサンと呼ばれ、特にメチルアルミノキサン（実質的にメチルアルミノキサン（MAO）からなるものを含む）は、有機アルミニウムオキシ化合物として好適である。

もちろん、有機アルミニウムオキシ化合物として、上記した各有機アルミニウムオキシ化合物の2種以上を組み合わせ使用することもでき、また前記有機アルミニウムオキシ化合物を前述の不活性炭化水素溶媒に溶液または分散させた溶液としたものを用いても良い。

【0020】

また、新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物の具体例を摘記すると、ボラン化合物やボレート化合物が挙げられる。

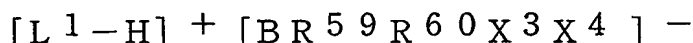
ボラン化合物をより具体的に表すと、トリフェニルボラン、トリ（o-トリル）ボラン、トリ（p-トリル）ボラン、トリ（m-トリル）ボラン、トリ（o-フルオロフェニル）ボラン、トリス（p-フルオロフェニル）ボラン、トリス（m-フルオロフェニル）ボラン、トリス（2,5-ジフルオロフェニル）ボラン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボラン、トリス（4-トリフルオロメチルフェニル）ボラン、トリス（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボラン、トリス（2,6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（パーフルオロナフチル）ボラン、トリス（

パーフルオロビフェニル)、トリス(パーフルオロアントリル)、トリス(パーフルオロビナフチル)が挙げられる。

これらの中でも、トリス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロナフチル)ボラン、トリス(パーフルオロビフェニル)、トリス(パーフルオロアントリル)、トリス(パーフルオロビナフチル)がより好ましく、さらに好ましくはトリス(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロナフチル)ボラン、トリス(パーフルオロビフェニル)が例示される。

【0021】

ボレート化合物を具体的に表すと第1の例は、次の一般式(4)で示される化合物である。



・・・式(4)

式中 L^1 は中性ルイス塩基、Hは水素原子、 $[L^1-H]$ はアンモニウム、アニリニウム、ホスフォニウム等のブレンステッド酸である。アンモニウムとしては、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、トリ(n-ブチル)アンモニウムなどのトリアルキル置換アンモニウム、ジ(n-プロピル)アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウムなどのジアルキルアンモニウムが例示できる。

アニリウムとしては、N,N-ジメチルアニリニウム、N,N-ジエチルアニリニウム、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムなどのN,N-ジアルキルアニリニウムが例示できる。また、ホスフォニウムとしてはトリフェニルホスフォニウム、トリブチルホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムなどのトリアリールホスフォニウム、トリアルキルホスフォニウムが挙げられる。

R^{59} および R^{60} は6~20、好ましくは6~16の炭素原子を含む、同じか又は異なる芳香族又は置換芳香族炭化水素基で、架橋基によって互いに連結さ

れていてもよく、置換芳香族炭化水素基の置換基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等に代表されるアルキル基やフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンが好ましい。

X³ 及び X⁴ はハイドライド基、ハライド基、1～20の炭素原子を含むヒドロカルビル基、1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された1～20の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基である。

【0022】

上記一般式(4)で表される化合物の具体例としては、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラ(パーフルオロナフチル)

ル) ボレート、トリチルテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリチル
 テトラ (2,6-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリチルテトラ (3,5-
 ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリチルテトラ (パーフル
 オロナフチル) ボレート、トロピニウムテトラフェニルボレート、トロピニウム
 テトラ (o-トリル) ボレート、トロピニウムテトラ (p-トリル) ボレート、
 トロピニウムテトラ (m-トリル) ボレート、トロピニウムテトラ (o-フルオ
 ロフェニル) ボレート、トロピニウムテトラ (p-フルオロフェニル) ボレート
 、トロピニウムテトラ (m-フルオロフェニル) ボレート、トロピニウムテトラ
 (3,5-ジフルオロフェニル) ボレート、トロピニウムテトラ (ペンタフルオ
 ロフェニル) ボレート、トロピニウムテトラ (2,6-ジトリフルオロメチルフ
 ェニル) ボレート、トロピニウムテトラ (3,5-ジトリフルオロメチルフェニ
 ル) ボレート、トロピニウムテトラ (パーフルオロナフチル) ボレート、NaB
 Ph₄、NaB (o-CH₃-Ph)₄、NaB (p-CH₃-Ph)₄、NaB (m-CH₃-Ph)₄、NaB (o-F-Ph)₄、NaB (p-F-Ph)₄、NaB (m-F-Ph)₄、NaB (3,5-F₂-Ph)₄、NaB (C₆F₅)₄、NaB (2,6-(CF₃)₂-Ph)₄、NaB (3,5-(CF₃)₂-Ph)₄、NaB (C₁₀F₇)₄、H⁺BPh₄⁻・2ジエチルエー
 テル、H⁺B (3,5-F₂-Ph)₄・2ジエチルエーテル、H⁺B (C₆F₅)₄⁻・2ジエチルエーテル、H⁺B (2,6-(CF₃)₂-Ph)₄・
 2ジエチルエーテル、H⁺B (3,5-(CF₃)₂-Ph)₄・2ジエチルエー
 テル、H⁺B (C₁₀H₇)₄・2ジエチルエーテルを例示することができる
 。

【0026】

これらの中でもトリチルテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリチ
 ルテトラ (2,6-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリチルテトラ
 (3,5-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリチルテトラ (パーフ
 ルオロナフチル) ボレート、トロピニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボ
 レート、トロピニウムテトラ (2,6-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレー
 ト、トロピニウムテトラ (3,5-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、

トロピニウムテトラ (パーフルオロナフチル) ボレート、 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{NaB}(2,6-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4$ 、 $\text{NaB}(3,5-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_{10}\text{F}_7)_4$ 、 $\text{H}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^- \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{H}^+\text{B}(2,6-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{H}^+\text{B}(3,5-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{H}^+\text{B}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテルが好ましい。

【0027】

さらに好ましくは、これらの中でもトリチルテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリチルテトラ (2,6-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、トロピニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トロピニウムテトラ (2,6-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{NaB}(2,6-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4$ 、 $\text{H}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^- \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{H}^+\text{B}(2,6-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{H}^+\text{B}(3,5-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{H}^+\text{B}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテルが挙げられる。

【0028】

本発明の新規な遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物またはこれらの混合物からなるオレフィン重合用触媒は、担体に担持させて固体触媒として使用することができる。

担体としては、無機物担体、粒子状ポリマー担体またはこれらの混合物が使用される。無機物担体は、金属、金属酸化物、金属塩化物、金属炭酸塩、炭素物質、またはこれらの混合物が使用可能である。

無機物担体に用いることができる好適な金属としては、例えば鉄、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。

また、金属酸化物としては周期律表1～8族の元素の単独酸化物または複酸化物が挙げられ、例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$

2、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ などの天然または合成の各種複酸化物を例示することができる。ここで上記の式は分子式ではなく、組成のみを表すものであって、本発明において用いられる複酸化物の構造および成分比率は特に限定されるものではない。

また、本発明において用いる金属酸化物は、少量の水分を吸収していても差し支えなく、少量の不純物を含有していても差し支えない。

金属塩化物としては、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物が好ましく、具体的には MgCl_2 、 CaCl_2 などが特に好適である。

金属炭酸塩としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩が好ましく、具体的には、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどが挙げられる。

炭素質物としては例えばカーボンブラック、活性炭などが挙げられる。以上の無機物担体はいずれも本発明に好適に用いることができるが、特に金属酸化物、シリカ、アルミナなどの使用が好ましい。

【0029】

これら無機物担体は通常200～800℃、好ましくは400～600℃で空气中または窒素、アルゴン等の不活性ガス中で焼成して、表面水酸基の量を0.8～1.5 mmol/gに調節して用いるのが好ましい。

これら無機物担体の性状としては特に制限はないが、通常平均粒径は5～200 μm、好ましくは10～150 μm、比表面積は150～1000 m²/g、好ましくは200～500 m²/g、細孔容積は0.3～2.5 cm³/g、好ましくは0.5～2.0 cm³/g、見掛け比重は0.20～0.50 g/cm³、好ましくは0.25～0.45 g/cm³をもった無機物担体を用いるのが好ましい。

上記した無機物担体はもちろんそのまま用いることもできるが、予備処理としてこれらの担体をトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物やAl—O—Al結合を含む有機アルミニウムオキシ化合物に接触させた後、用いることができる。

【0030】

本発明の新規な遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物、新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物またはこれらの混合物と担体からオレフィン類重合用触媒を得る際の各成分の接触方法は、特に限定されず、例えば、以下の方法が任意に採用可能である。

①新規な遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物を接触させた後、担体と接触させる。

②該新規な遷移金属化合物と担体を接触させた後、有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と接触させる。

③有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と担体を接触させた後、該新規な遷移金属化合物と接触させる。

これらの接触方法の中で特に①と③が好ましい。いずれの接触方法においても、通常は窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気中、一般にベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素（通常炭素数は6～12）、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素（通常炭素数5～12）等の液状不活性炭化水素の存在下、攪拌下または非攪拌下に各成分を接触させる方法が採用される。

この接触は、通常-100℃～200℃、好ましくは-50℃～100℃の温度にて、10分～50時間、好ましくは1時間～24時間行うことが望ましい。

また、新規な遷移金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と担体の接触に際しては、上記した通り、ある種の成分が可溶ないしは難溶な芳香族炭化水素溶媒と、ある種の成分が不溶ないしは難溶な脂肪族または脂環族炭化水素溶媒とがいずれも使用可能である。

各成分同士の接触反応を段階的に行う場合にあっては、前段で用いた溶媒などを除去することなく、これをそのまま後段の接触反応の溶媒に用いてもよい。また、可溶性溶媒を使用した前段の接触反応後、ある種の成分が不溶もしくは難溶

な液状不活性炭化水素（例えば、ペンタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素あるいは芳香族炭化水素）を添加して、所望生成物を固形物として回収した後に、あるいは一旦可溶性溶媒の一部または全部を、乾燥等の手段により除去して所望生成物を固形物として取り出した後に、この所望生成物の後段の接触反応を、上記した不活性炭化水素溶媒のいずれかを使用して実施することもできる。本発明では各成分の接触反応を複数回行うことを妨げない。

【0031】

本発明の新規な遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物、新規な遷移金属化合物と、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物、担体の使用割合は、特に限定されないが、以下の範囲が好ましい。

有機アルミニウムオキシ化合物を用いる場合、該新規な遷移金属化合物中の遷移金属（M）に対する有機アルミニウムオキシ化合物のアルミニウムの原子比（ $A1/M$ ）は、通常1～100,000、好ましくは5～1000、さらに好ましくは50～200の範囲が望ましく、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物を用いる場合、該新規な遷移金属化合物の遷移金属に対する、ホウ素の原子比（ B/M ）は、通常0.01～100モル、好ましくは0.1～50モル、さらに好ましくは0.2～10モルの範囲で選択することが望ましい。

担体の使用量は、該新規な遷移金属化合物中の遷移金属0.0001～5ミリモル当たり、好ましくは0.001～0.5ミリモル当たり、さらに好ましくは0.01～0.1ミリモル当たり1gである。

該新規な遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と担体を前記接触方法①～③のいずれかで相互に接触させ、しかる後、溶媒を除去することで、オレフィン類重合触媒を固体触媒として得ることができる。溶媒の除去は、常圧下または減圧下、0～200℃、好ましくは20～150℃で1分～50時間、好ましくは10分～10時間で行うことが望ましい。

【0032】

なお、オレフィン類重合用触媒は、以下の方法によっても得ることができる。

④該新規な遷移金属化合物と担体を接触させて溶媒を除去し、これを固体触媒成分とし、重合条件下で有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と接触させる。

⑤有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と担体を接触させて溶媒を除去し、これを固体触媒成分とし、重合条件下で新規触媒成分と接触させる。

上記④、⑤の接触方法の場合も成分比、接触条件および溶媒除去条件は前記と同様の条件が使用できる。

こうして得られるオレフィン類重合用触媒は、必要に応じてモノマーの予備重合を行った後に使用しても差し支えない。

【0033】

上記した重合用触媒は、オレフィン類の単独重合又は共重合に使用可能である。ここでいうオレフィン類には、 α -オレフィン類、環状オレフィン類、ジエン類、トリエン類、スチレン類似体および極性基含有オレフィン類が含まれる。

α -オレフィン類には、炭素数2～12、好ましくは2～8のものが含まれ、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が例示される。 α -オレフィン類は、本発明の触媒成分を使用して単独重合させることができる他、2種類以上の α -オレフィンを共重合させることも可能であり、その共重合は交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合のいずれであっても差し支えない。 α -オレフィン類の共重合には、エチレンとプロピレン、エチレンと1-ブテン、エチレンと1-ヘキセン、エチレンと4-メチル-1-ペンテンのように、エチレンと炭素数3～12、好ましくは3～8の α -オレフィンとを共重合する場合、プロピレンと1-ブテン、プロピレンと4-メチル-1-ペンテン、プロピレンと1-ヘキセン、プロピレンと1-オクテンのように、プロピレンと炭素数3～12、好ましくは3～8の α -オレフィンとを共重合する場合が含まれる。エチレン又はプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合させる場合、当該他の α -オレフィンの量は全モノマーの90モル%以下の範囲で任意に選ぶことができるが、一般的には、エチレン共重合体に

あつては、40モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下であり、プロピレン共重合体にあつては、1～90モル%、好ましくは5～90モル%、さらに好ましくは10～70モル%の範囲で選ばれる。

【0034】

環状オレフィンとしては、炭素数3～24、好ましくは3～18のものが本発明で使用可能であり、これには例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、テトラシクロデセン、オクタシクロデセン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5,5,6-トリメチル-2-ノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどが包含される。環状オレフィンは前記の α -オレフィンと共重合せしめるのが通例であるが、その場合、環状オレフィンの量は共重合体の50モル%以下、通常は1～50モル%、好ましくは2～50モル%の範囲にある。

【0035】

本発明で使用可能なジエン類及びトリエン類は、炭素数4～24、好ましくは4～18のものが使用可能であり、具体的には、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、2,6-ジメチル-1,5-ヘプタジエン、2-メチル-2,7-オクタジエン、2,7-ジメチル-2,6-オクタジエン、1,5,9-デカトリエンなどが例示される。本発明で鎖式ジエン又はトリエンを使用する場合、通常は上記した α -オレフィンと共重合させるのが通例であるが、その共重合体中の鎖式ジエン及び／又はトリエンの含有量は、一般に、0.1～50モル%、好ましくは0.2～10モル%の範囲にある。

【0036】

本発明で使用可能なスチレン類似体は、スチレン及びスチレン誘導体であつて、その誘導体としては、t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレンなど

を例示することができる。

【0037】

重合反応は前記した触媒の存在下、スラリー重合、溶液重合、又は気相重合に行うことができる。特にスラリー重合又は気相重合が好ましく、実質的に酸素、水等を断った状態で、イソブタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等から選ばれる不活性炭化水素溶媒の存在下または不存在下で、オレフィンを重合させる。この時の重合条件は温度20～200℃、好ましくは50～100℃、圧力は常圧～7MPa、好ましくは常圧～3MPaの範囲にあり、重合時間としては5分～10時間、好ましくは5分～5時間が採用されるのが普通である。

生成重合体の分子量は、重合温度、触媒のモル比等の重合条件を変えることによってもある程度調節可能であるが、重合反応系に水素を添加することでより効果的に分子量調節を行うことができる。

【0038】

また、重合系中に、水分除去を目的とした成分、いわゆるスカベンジャーを加えても何ら支障なく実施することができる。なお、かかるスカベンジャーとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物、前記有機アルミニウムオキシ化合物、分岐アルキルを含有する変性有機アルミニウム化合物、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛などの有機亜鉛化合物、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどの有機マグネシウム化合物、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどのグリニヤ化合物などが使用される。これらのなかでは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、エチルブチルマグネシウムが好ましく、トリエチルアルミニウムが特に好ましい。

水素濃度、モノマー量、重合圧力、重合温度等の重合条件が互いに異なる2段階以上の多段階重合方式にも、支障なく適用することができる。

【0039】

【実施例】

以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例で得られた重合体の物性測定は次の方法で行った。

<示差熱走査熱量計 (DSC) による融点測定>

セイコー電子製のDSC6200R型融点測定装置を使用し、サンプル (5mg) を 180℃で3分間保持し、次いで10℃/分で0℃まで冷却し、0℃で10分間保持し、その後10℃/分で昇温することで融点を測定した。

<GPCによる分子量および分子量分布測定>

ウォーターズ社製 alliance GPC 2000を使用し、カラムshowdex HT-806M、溶媒1,2,4-トリクロロベンゼン、温度140℃、流量1.0ml/分の条件で測定し、分子量分布を求めた。

<メルトインデックス (MI) >

ASTM D 1238-57T 190℃、2.16kg荷重に基づき測定した。

【0040】

<実施例1>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコにビスインデニルジルコニウムジクロライド ($\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$) の1mmol (0.39g) をトルエン30mlにけん濁し、寒剤 (ドライアイス-エタノール) で-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム (n-BuLi) を2mmol加える。この混合溶液を寒剤から出して温度をゆっくり上げ、0℃付近でインデンを4mmol加える。さらに室温まで温度を上げ30分反応する。反応後析出したリチウムクロライド (LiCl) をろ別する。ろ液をさらに50℃で12時間反応させ析出した沈殿をn-ヘキサンで洗浄し、 Ind_3ZrH を収率64%で得た。この化合物の構造は ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRおよびX線構造解析により決定した。

代表的なNMRピーク

^1H -NMR (THF-d₈, Me_4Si) : δ 2.03 (t, 3H)、2.95 (s, 1H)、5.79 (br, 6H)、6.97 (m, 6H)、7.34 (m, 6H) ; ^{13}C -NMR (THF-d₈, Me_4Si) δ 90.12、115.

77、123.51、124.37、131.36

実施例1で得られた化合物のX線回折データに基づきコンピューター処理して得られた構造を図1に示す。

【0041】

<実施例2>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコにビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド (Cp_2ZrCl_2) の1mmol (0.29g) をトルエン30mlに溶解し、寒剤 (ドライアイス-エタノール) で -78°C に冷却し、*n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi) を2mmol加える。この混合溶液を寒剤から出して温度をゆっくり上げ、 0°C 付近でメチルシクロペンタジエンを4mmol加える。さらに室温まで温度を上げ30分反応する。反応後析出したりチウムクロライド (LiCl) をろ別する。ろ液をさらに 50°C で12時間反応させ、溶媒を除いた後、析出した固体を*n*-ヘキサンで洗浄することにより、(MeCp) (Cp) $_2\text{ZrH}$ を収率70%で得た。この化合物の構造は ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRにより決定した。

代表的なNMRピーク

^1H -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 2.17 (s, 3H)、2.98 (s, 1H)、4.79 (t, 2H)、5.31 (t, 2H)、5.34 (s, 10H) ; ^{13}C -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) δ 16.38、102.55、105.43、110.04、118.50

【0042】

<実施例3>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコにビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド (Cp_2ZrCl_2) の1mmol (0.29g) をトルエン30mlに溶解し、寒剤 (ドライアイス-エタノール) で -78°C に冷却し、*n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi) を2mmol加える。この混合溶液を寒剤から出して温度をゆっくり上げ、 0°C 付近でトリメチルシリルシクロペンタジエンを4mmol加える。さらに室温まで温度を上げ30分反応する。反応後析出したりチウムクロライド (LiCl) をろ別する。ろ液をさらに 80°C で3時間

反応させ、溶媒を除いた後、析出した固体をn-ヘキサンで洗浄することにより、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})(\text{Cp})_2\text{ZrH}$ を収率87%で得た。この化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ により決定した。

代表的なNMRピーク

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 0.40 (s, 9H)、2.65 (s, 1H)、4.48 (t, 2H)、5.29 (s, 10H)、5.67 (t, 2H)

【0043】

<実施例4>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコに実施例1で得られたトリスインデンジルコニウムヒドリド (Ind_3ZrH) の1mmol (0.44g) をトルエン30mlにけん濁し、トリメチルシリルシクロペンタジエンを8mmol加える。80℃で3時間反応させ、溶媒を除いた後、析出した固体をn-ヘキサンで洗浄することにより、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_3\text{ZrH}$ を収率88%で得た。この化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により決定した。

代表的なNMRピーク

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 3.35 (s, 1H)、4.83 (t, 6H)、5.86 (t, 6H) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , Me_4Si) δ 106.28、110.10、116.08

【0044】

<実施例5>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコに実施例1で得られたトリスインデンジルコニウムヒドリド (Ind_3ZrH) を1mmol (0.44g) をトルエン30mlにけん濁し、メチルシクロペンタジエンを8mmol加える。80℃で3時間反応させ、溶媒を除いた後、析出した固体をn-ヘキサンで洗浄することにより、 $(\text{MeCp})_3\text{ZrH}$ を収率87%で得た。この化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により決定した。

代表的なNMRピーク

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 2.68 (s, 9H)、3.25 (

s, 1H)、4.85 (t, 6H)、5.40 (t, 6H); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) δ 16.41、103.19、110.52、119.16

【0045】

<実施例6>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコに実施例1で得られたトリスインデンジルコニウムヒドリド (Ind_3ZrH) の1mmol (0.44g) をトルエン30mlにけん濁し、1,3-ジメチルシクロペンタジエンを8mmol加える。80℃で3時間反応させ、溶媒を除いた後、析出した固体をn-ヘキサンで洗浄することにより、($1,3\text{-Me}_2\text{Cp}$) $_3\text{ZrH}$ を収率80%で得た。この化合物の構造は ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、X線構造解析により決定した。

代表的なNMRピーク

^1H -NMR (C_6D_6 , Me_4Si): δ 2.25 (s, 18H)、3.48 (s, 1H)、4.60 (t, 3H)、4.93 (d, 6H); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) δ 15.90、108.41、115.36、118.00

実施例6で得られた化合物のX線回折データに基づきコンピューター処理して得られた構造を図2に示す。

【0046】

<実施例7>

実施例1で得られた化合物 Ind_3ZrH を触媒成分として用い、以下の重合反応を行った。

窒素置換した20mlのシュレンク管にトルエンを5ml加え、さらに化合物 Ind_3ZrH を5.0 μmol 加え、さらにMAOのトルエン溶液 (2.6 mmol/ml) 5.0 mmol を室温で加え5分搅拌した。

搅拌機を付した容量200mlのステンレススチール製オートクレーブを窒素置換した後、トルエン100mlを加え、さらに上記の触媒溶液を1.4ml加えて搅拌下に80℃に加熱した。次に、エチレンを、0.6 MPaとなるようオートクレーブに張り込んで重合を開始し、5分間重合を行った。エタノールを加え重合を停止した。

重合によりポリエチレンが得られ、重合活性は $74 \text{ kg PE} / (\text{mmol Zr} \cdot \text{MPa} \cdot \text{h})$ 、 $M_w = 102,600$ 、また $M_w / M_n = 2.97$ であった。

【0047】

<実施例8>

実施例1で得られた化合物 Ind_3ZrH を使い、以下の重合反応を行った。

窒素雰囲気下、100ml フラスコに実施例1で得られた化合物 Ind_3ZrH を 0.4 mmol 採取し、15ml のトルエンを加え、トルエンけん濁液とした。ついで濃度 2.6 mmol/ml (Al 原子モル数) のメチルアルミノキサン溶液 40 mmol を加えて室温で10分間攪拌した。

300ml フラスコに 400°C で5時間焼成した SiO_2 10 g を加え、上記の溶液の全量を加え、窒素ブローおよび減圧下で溶媒を除去して流動性のある固体状触媒成分を得た。

窒素置換した、攪拌機を付した3 l ステンレス製オートクレーブを用い、攪拌下 75°C に加熱した。オートクレーブはジャケットに温水を流すことによって温度を調節した。 75°C に調節したオートクレーブに、トリエチルアルミニウムのヘキサン溶液 (0.5 mmol/ml) を 0.25 ml と上記固体触媒を 130 mg 加え、オートクレーブの気相中の1-ブテン/エチレンモル比を 0.12 になるように調節しながら各々のガスを供給して全圧を 0.9 MPa に保ちながら2時間の重合を行った。

活性は $1730 \text{ g} / (\text{g 触媒} \cdot \text{MPa} \cdot \text{h})$ であり、生成したエチレン共重合体は $\text{MI } 1.4 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、密度 0.9248 g/cm^3 、 $M_w = 124,500$ 、 $M_w / M_n = 2.5$ 、かさ密度 0.42 g/cm^3 、融点 118.1°C であった。

【0048】

<実施例9>

実施例6で得られた化合物 $(1,3\text{-Me}_2\text{Cp})_3\text{ZrH}$ を使い、以下の重合反応を行った。

窒素置換した20ml のシュレンク管にトルエンを5ml 加え、さらに化合物 $(1,3\text{-Me}_2\text{Cp})_3\text{ZrH}$ を $5.0 \mu\text{mol}$ 加え、さらにMAOのトルエン溶液 (2.6 mmol/ml) 5.0 mmol を室温で加え1分攪拌した。

攪拌機を付した容量200mlのステンレススチール製オートクレーブを窒素置換した後、トルエン100mlを加え、さらに上記の触媒溶液を1.4ml加えて攪拌下に80℃に加熱した。次に、エチレンを、0.6MPaとなるようオートクレーブに張り込んで重合を開始し、5分間重合を行った。エタノールを加え重合を停止した。

重合によりポリエチレンが得られ、その重合活性は60kgPE/(mmolZr·MPa·h)であった。

【0049】

<比較例1>

Ind₂ZrCl₂を触媒成分として用い、以下の重合反応を行った。

窒素置換した20mlのシュレンク管にトルエンを5ml加え、さらに化合物Ind₂ZrCl₂を5.0μmol加え、さらにMAOのトルエン溶液(2.6mmol/ml)5.0mmolを室温で加え30分攪拌した。

攪拌機を付した容量200mlのステンレススチール製オートクレーブを窒素置換した後、トルエン100mlを加え、さらに上記の触媒溶液を1.4ml加えて攪拌下に80℃に加熱した。次に、エチレンを、0.6MPaとなるようオートクレーブに張り込んで重合を開始し、5分間重合を行った。エタノールを加え重合を停止した。

重合によりポリエチレンが得られ、その重合活性は43kgPE/(mmolZr·MPa·h)であった。

【0050】

<比較例2>

Ind₂ZrCl₂を使い、以下の重合反応を行った。

窒素雰囲気下100mlフラスコに化合物Ind₂ZrCl₂を0.4mmol採取し、15mlのトルエンを加え、トルエンけん濁液とした。ついで濃度2.6mmol/ml(Al原子モル数)のメチルアルミノキサン溶液40mmolを加えて室温で10分間攪拌した。

300mlフラスコに400℃で5時間焼成したSiO₂10gを加え、上記の溶液の全量を加え、窒素ブローおよび減圧下で溶媒を除去して流動性のある固体

状触媒成分を得た。

窒素置換した、攪拌機を付した3 lステンレス製オートクレープを用い、攪拌下75℃に加熱した。オートクレープはジャケットに温水を流すことによって温度を調節した。75℃に調節したオートクレープに、トリエチルアルミニウムのヘキサン溶液(0.5 mmol/ml)を0.25 mlと上記固体触媒を130 mg加え、オートクレープの気相中の1-ブテン/エチレンモル比を0.12になるように調節しながら各々のガスを供給して全圧を0.9 MPaに保ちながら2時間の重合を行った。

活性は750 g/(g触媒・MPa・h)であり、生成したエチレン共重合体はMI 0.4 g/10分、密度0.9148 g/cm³かさ密度0.38 g/cm³、融点114.7℃であった。

【0051】

【発明の効果】

本発明は従来知られていない新規な遷移金属化合物を提供するものである。該遷移金属化合物は、重合活性に優れたオレフィン重合用触媒成分となる。さらに、該遷移金属化合物にはハロゲン元素が含まれていないためオレフィン重合体中にハロゲン元素が含まれることなく、そのため、安定剤等の添加量を軽減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で合成した化合物のX線回折データに基づいてコンピュータ処理により得られた構造を示した図である。

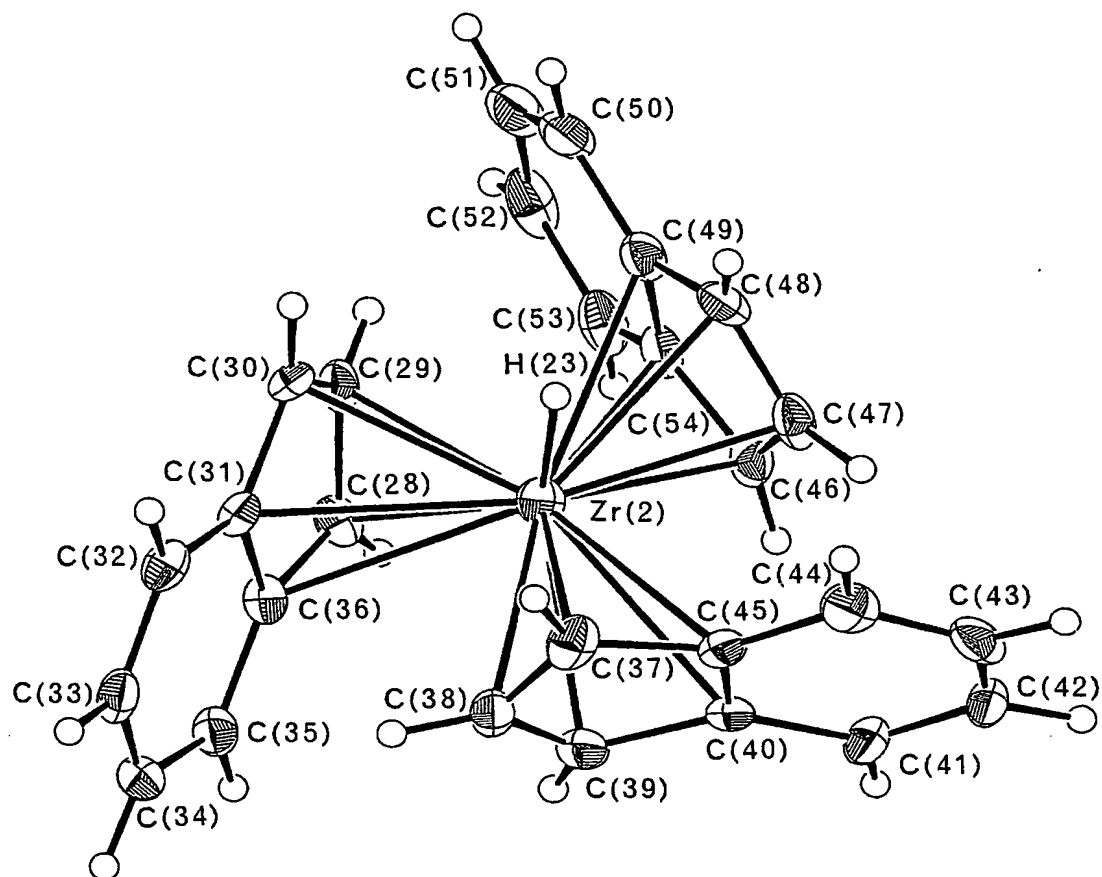
【図2】

実施例6で合成した化合物のX線回折データに基づいてコンピュータ処理により得られた構造を示した図である。

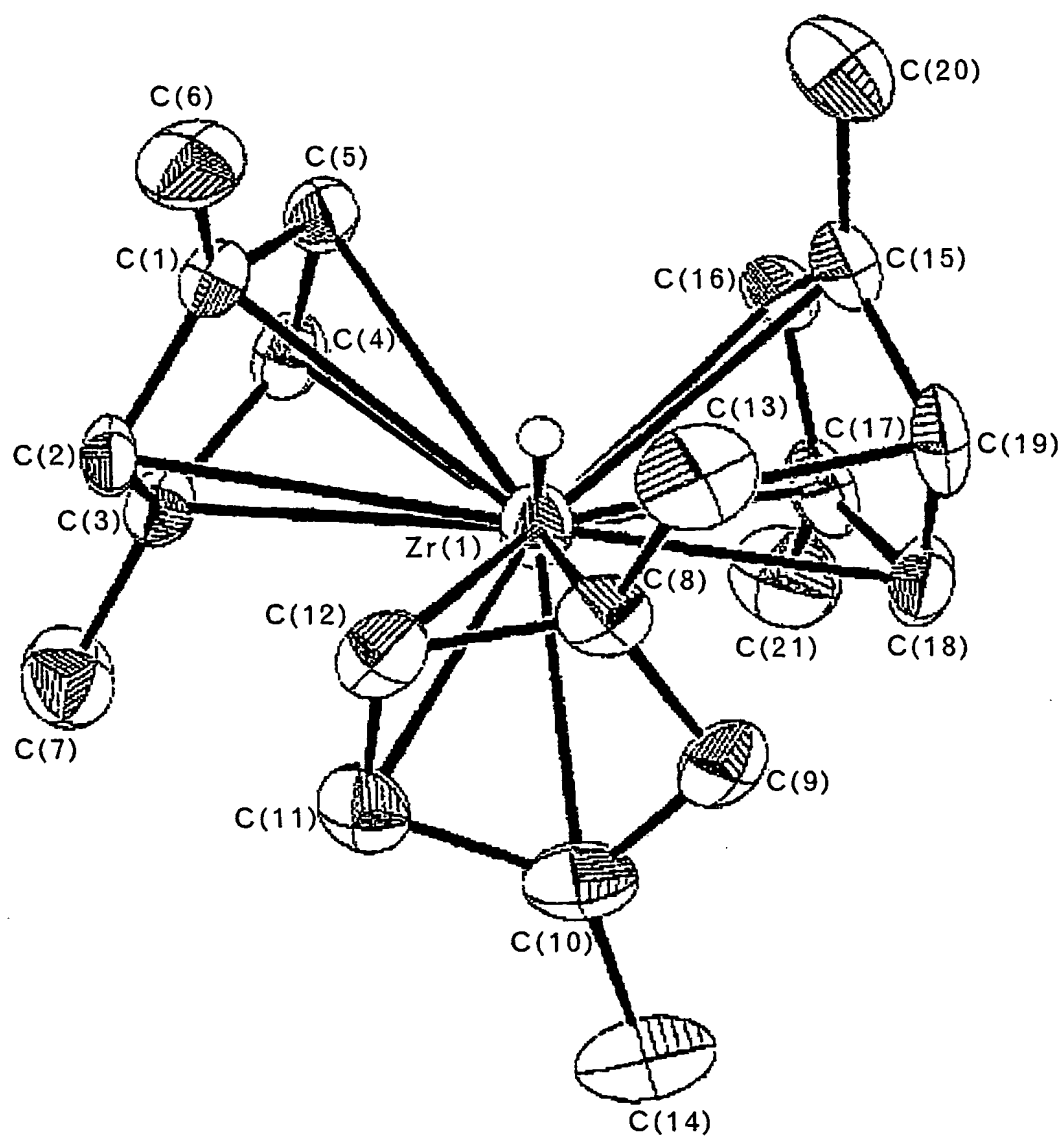
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オレフィン重合用の触媒成分として高い活性を有し、しかもハロゲン元素を含有しない新規な遷移金属化合物を提供する。

【解決手段】 3つのシクロペンタジエニル配位子のうち少なくとも1つが置換シクロペンタジエニル基であり、水素原子からなる配位子を持つ周期律表4族遷移金属化合物。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-311451
受付番号	50201613509
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年10月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月25日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 1 4 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 5 0 1 8 7 6 7]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 9 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区虎ノ門一丁目 2 6 番 5 号

氏 名

日本ポリオレフィン株式会社